

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-324136

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 4/02	P D Z		C 0 9 D 4/02	P D Z
C 0 3 C 25/02			C 0 3 C 25/02	B

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-145712

(22) 出願日 平成8年(1996)6月7日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 592222639

デー エス エム エヌ、ヴェー、
DSM N. V.
オランダ 6411 テーイー ヘールレン
ヘット オーパールレン 1

(72) 発明者 小宮 全

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光ファイバー被覆用液状硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化後の表面の滑り性が良好で、硬化性に優れ、十分な強度を有し、特にエアブロンファイバー用途に好適な、光ファイバー被覆用組成物を提供する。

【解決手段】 (a) ウレタン(メタ)アクリレート、(b) 重合開始剤、および(c) 平均粒子径が5 μ m以上1mm以下であるポリマー粒子、を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用液状硬化性樹脂組成物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ウレタン(メタ)アクリレート、
(b) 重合開始剤、および(c) 平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下であるポリマー粒子、を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用液状硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化後の表面の滑りに優れ、かつ、硬化性および耐久性に優れる、光ファイバー被覆用液状硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】光ファイバーの製造においては、ガラスファイバーを熱溶融紡糸した直後に、保護補強を目的として樹脂被覆が施されている。この樹脂被覆としては、光ファイバーの表面にまず柔軟な第一次の被覆層を設け、その外側により剛性の高い第二次の被覆層を設けた構造が知られている。また、これら樹脂被覆の施された光ファイバー素線を実用に供するため、平面上に数本、例えば4本又は8本並べ、結束材料で被覆して断面を長方形のテープ状構造にした、いわゆるテープ構造芯線を作ることが知られている。さらに、2本以上のテープ構造芯線をさらに結束させて多芯化する方法も知られており、例えば4芯のテープ構造芯線を2本結束材料で被覆して8芯化することが行われている。これらの光ファイバー被覆用途で用いられる樹脂組成物は、第一次の被覆層を形成するための樹脂組成物をソフト材、第二次の被覆層を形成するための樹脂組成物をハード材、光ファイバー素線を束ねてテープ構造芯線をつくるための結束材料をテープ材、テープ構造芯線をさらに結束させて多芯化するための結束材料をバンドリング材と称している。さらに、光ファイバー素線を数本円筒状に結束させて、圧縮空気であらかじめ敷設された配管内を飛ばして配線するエアブロンファイバーも知られており、このための結束材はエアブロンファイバー用結束材と呼ばれている。そして近年、光ファイバーケーブルの高密度化の進展に伴い、多数の光ファイバーテープ構造芯線を収納したケーブルが要求されてきている。また、光ファイバーを使用する地域の拡大により、より遠方までエアブロンファイバーを用いて配線することが望まれてきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような光ファイバー被覆用樹脂には、一般的に、常温で液状であって作業性が高いこと；硬化が速く生産性が良好であること；充分な強度、柔軟性を有すること；広い範囲の温度変化に伴う物性変化が少ないこと；耐熱性、耐加水分解性に優れていること；経時的な物性変化が少なく、長期信頼性に優れていること；酸、アルカリなどの薬品に対する耐性に優れていること；吸湿、吸水性が低いこと；耐光性に優れていること；耐油性に優れていること；光ファイバーに悪影響を及ぼす水素ガスの発生量が少ないこと

などの特性が要求されている。

【0004】さらに、高密度光ファイバーケーブルに使用される光ファイバーテープ構造芯線に対しては、テープ材やバンドリング材の表面の良好な滑り性が要求されている。また、エアブロンファイバー用結束材についても、配管内を飛ばす際に配管側壁との滑り性が高い材料が望ましい。従って、高密度光ファイバーケーブルやエアブロンファイバーに用いられるテープ材、バンドリング材およびエアブロンファイバー用結束材には、表面性が良好な材料が必要とされている。

【0005】本発明の目的は、上記一般的な要求特性を満たすとともに、特に、硬化後の表面の滑り性が良好で、かつ、硬化性に優れ、充分な強度を有し、とりわけエアブロンファイバー用途に好適な、光ファイバー被覆用液状硬化性樹脂組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的および利点は、(a) ウレタン(メタ)アクリレート、(b) 重合開始剤、および(c) 平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下であるポリマー粒子、を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用液状硬化性樹脂組成物によって達成される。以下本発明を詳述するが、それにより本発明の他の目的、利点および効果が明らかとなろう。

【0007】(a) ウレタン(メタ)アクリレート
本発明で用いられる(a)成分であるウレタン(メタ)アクリレートはポリオール、ジイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートとを反応させることにより製造され得る。すなわち、ジイソシアネートのイソシアネート基を、ポリオールの水酸基および水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基と、それぞれ反応させることにより製造され得る。この反応方法としては、例えばポリオール、ジイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートを一括に仕込んで反応させる方法；ポリオールおよびジイソシアネートを反応させ、次いで水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させる方法；ジイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させ、次いでポリオールを反応させる方法；ジイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させ、次いでポリオールを反応させ、最後にまた水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させる方法などが挙げられる。

【0008】ここで用いるポリオールとしては、脂肪族、脂環式あるいは芳香族ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオールなどが挙げられ、これらのポリオールは、単独でまたは二種以上を併用して用いることもできる。これらのポリオールにおける各構造単位の重合様式は特に制限されず、ランダム重合、ブロック重合、グラフト重合のいずれであってもよい。

【0009】これらのうち、脂肪族ポリエーテルジオー

ルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコールおよび二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオールなどが挙げられる。

【0010】上記イオン重合性環状化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテン-1-オキシド、イソブテンオキシド、3,3-ビスクロロメチルオキシタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロロヒドリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソプレンモノオキシド、ビニルオキシタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステルなどの環状エーテル類が挙げられる。

【0011】上記二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオールの具体例としては、例えばテトラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロフランと2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとエチレンオキシド、プロピレンオキシドとエチレンオキシド、ブテン-1-オキシドとエチレンオキシドなどの組み合わせより得られる二元共重合体；テトラヒドロフラン、ブテン-1-オキシドおよびエチレンオキシドの組み合わせより得られる三元重合体などを挙げることができる。

【0012】また、上記イオン重合性環状化合物と、エチレンイミンなどの環状イミン類； β -プロピオラクトン、グリコール酸ラクチドなどの環状ラクトン酸；あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルジオールを使用することもできる。

【0013】上記脂肪族ポリエーテルジオールは、例えばPTMG650、PTMG1000、PTMG2000（以上、三菱化学（株）製）、PPG400、PPG1000、EXCENOL720、1020、2020（以上、旭オーリン（株）製）、PEG1000、ユニセーフDC1100、DC1800（以上、日本油脂（株）製）、PPTG2000、PPTG1000、PTG400、PTGL2000（以上、保土ヶ谷化学（株）製）、Z-3001-4、Z-3001-5、PBG2000A、PBG2000B（以上、第一工業製薬（株）製）などの市販品としても入手することができる。

【0014】脂環式ポリエーテルジオールとしては、例えば水添ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジ

オール、水添ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加ジオール、1,4-シクロヘキサジジオールのアルキレンオキシド付加ジオールなどが挙げられる。

【0015】芳香族ポリエーテルジオールとしては、例えばビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジオール、ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加ジオール、ハイドロキノンのアルキレンオキシド付加ジオール、ナフトハイドロキノンのアルキレンオキシド付加ジオール、アントラハイドロキノンのアルキレンオキシド付加ジオールなどが挙げられる。上記芳香族ポリエーテルジオールは、例えばユニオールDA400、DA700、DA1000、DA4000（以上、日本油脂製）などの市販品としても入手することができる。

【0016】ポリエステルジオールとしては、多価アルコールと多塩基酸とを反応して得られるポリエステルポリオールなどを挙げることができる。上記多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,6-ヘキサジジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタジジオール、1,9-ノナンジジオール、2-メチル-1,8-オクタジジオールなどが挙げられる。上記多塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸などが挙げられる。これらのポリエステルジオールは、クラボールP-2010、PMIPA、PKA-A、PKA-A2、PNA-2000（以上、（株）クラレ製）などの市販品として入手できる。

【0017】また、ポリカーボネートジオールとしては、例えばポリテトラヒドロフランのポリカーボネート、1,6-ヘキサジジオールのポリカーボネートなどが挙げられ、市販品としてはDN-980、981、982、983（以上、日本ポリウレタン（株）製）、PC-8000（米国PPG（株）製）、PC-THF-CD（BASF社製）などが挙げられる。

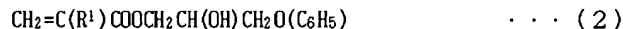
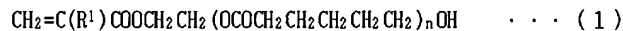
【0018】さらにポリカプロラクトンジオールとしては、 ϵ -カプロラクトンとジオールとを反応させて得られるポリカプロラクトンジオールなどが挙げられる。上記ジオールとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,2-ポリブチレングリコール、1,6-ヘキサジジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジジメタノール、1,4-ブタンジジオールなどが挙げられる。これらのポリカプロラクトンジオールは、ブラクセル205、205AL、212、212AL、220、220AL（以上、ダイセル（株）製）などの市販品として入手することができる。

5

【0019】上記以外のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ジシクロペンタジエンのジメチロール化合物、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロデカンジメタノール、 β -メチル- δ -バレロラクトン、ヒドロキシ末端ポリブタジエン、ヒドロキシ末端水添ポリブタジエン、ヒマシ油変性ポリオール、ポリジメチルシロキサン末端ジオール化合物、ポリジメチルシロキサンカルビトール変性ポリオールなどが挙げられる。

【0020】ウレタン(メタ)アクリレートを製造するのに用いられるポリオールの好ましい分子量は、ポリスチレン換算の数平均分子量で通常50~15,000であり、好ましくは100~8,000である。

【0021】ウレタン(メタ)アクリレートを製造するのに用いられるジイソシアネートとしては、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,6-ヘキサレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、メチレン*



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 n は1~15の整数である)で示される(メタ)アクリレートなどが挙げられる。また、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基含有化合物と、(メタ)アクリル酸との付加反応により得られる化合物も使用することができる。

【0024】これら水酸基含有(メタ)アクリレートのうち、特に、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが好ましい。

【0025】これらの水酸基含有(メタ)アクリレートは、単独であるいは二種以上を組合せて用いることができる。

【0026】ポリオール、ジイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートの使用割合は、ポリオールに含まれる水酸基1モルに対してジイソシアネート中のイソシアネート基が1.1~3モル、水酸基含有(メタ)アクリレート中の水酸基が0.2~1.5モルとなる※50

6

*ビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられ、特に、2,4-トリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)などが好ましい。

【0022】これらのジイソシアネートは、単独であるいは二種以上を組み合わせ用いることができる。

【0023】ウレタン(メタ)アクリレートを製造するのに用いられる水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルフォスフェート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、下記式(1)および(2)

※ような割合が好ましく、ポリオールと水酸基含有(メタ)アクリレートに含まれる水酸基の合計モル数とジイソシアネート中のイソシアネート基のモル数がほぼ等しい割合が特に好ましい。

【0027】ウレタン(メタ)アクリレートを製造する際に、任意成分としてイソシアネート基に付加しうる官能基を持った化合物を併用することもできる。上記化合物としては、例えば γ -メルカプトトリメトキシシラン、 γ -アミノトリメトキシシランなどを挙げることができる。これらの化合物を使用することにより、得られる液状硬化性樹脂組成物のガラスなどの基材への密着性を高めることができる。これらの化合物はウレタン(メタ)アクリレートの全構成成分100重量部に対して好ましくは10重量部以下の量で用いることができる。また、ポリオールとして、ポリエーテルジオールを用いる場合、任意成分としてジアミンを併用することもできる。上記ジアミンとしては、例えばエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニル

メタン、ポリエーテルジアミンなどを挙げることができる。

【0028】さらに、本発明の組成物には、さらに、ジイソシアネート1モルに対して水酸基含有(メタ)アクリレート化合物2モルを反応させたウレタン(メタ)アクリレートを配合することもできる。かかるウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと2,5または2,6-ビス(イソシアネートメチル)-ビスシクロ[2.2.1]ヘプタンの反応物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと2,4-トリレンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとイソフォロンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートと2,4-トリレンジイソシアネートの反応物、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとイソフォロンジイソシアネートの反応物などが挙げられる。これらのウレタン(メタ)アクリレートはウレタン(メタ)アクリレート全体を100重量部とした時、好ましくは30重量部以下の量で用いることができる。

【0029】ポリオール、ジイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートからウレタン(メタ)アクリレートを製造する反応においては、通常ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ラウリル酸ジ n -ブチルスズ、トリエチルアミン、1,4-ジアザビスシクロ[2.2.2]オクタン、2,6,7-トリメチル-1,4-ジアザビスシクロ[2.2.2]オクタンなどのウレタン触媒を、反応物の総量100重量部に対して0.01~1重量部用いるのが好ましい。また、反応温度は、通常10~90℃、特に30~80℃で行うのが好ましい。

【0030】また、ウレタン(メタ)アクリレートは、そのポリスチレン換算数平均分子量が500~20,000であることが好ましい。該分子量が500未満では、架橋点間分子量が小さくなるため硬化物の柔軟性が不足する場合があります、また、硬化時の収縮歪みも大きくなってしまうことがある。該分子量が20,000を超えると硬化後の樹脂の強度が不足することがある。ウレタン(メタ)アクリレートは、本発明の組成物中に10~99重量%占めることが好ましく、特に20~99重量%が好ましい。

【0031】(b) 重合開始剤

本発明の組成物は、加熱および/または放射線の照射によって硬化する。本発明で用いられる(b)成分である重合開始剤としては、熱重合開始剤および放射線重合開始剤が挙げられる。ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線などをいう。

【0032】本発明の組成物を熱硬化させる場合には、通常、過酸化物、アゾ化合物などのラジカル重合開始剤が用いられる。具体的なラジカル重合開始剤としては、

例えばベンゾイルパーオキサイド、 α -ブチルオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリルなどが挙げられる。

【0033】また、本発明の組成物を放射線によって硬化させる場合には、放射線重合開始剤が用いられる。ここで、放射線重合開始剤としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイドなどを挙げることができる。これらの市販品としては、Irgacure 184、369、651、500、907、CGI 1700、CGI 1750、CGI 1850、CG 24-61(以上、チバガイギー製)；Lucirin LR 8728(BASF製)；Darocure 1116、1173(以上、メルク製)；ユベクリル P 36(UCB製)などが挙げられる。

【0034】本発明の組成物を加熱および放射線の照射を併用して硬化させる場合には、前記熱重合開始剤と放射線重合開始剤を併用することもできる。重合開始剤は、全組成物中に0.1~10重量%、特に0.5~7重量%占めるのが好ましい。

【0035】(c) ポリマー粒子

本発明の組成物において(c)成分として用いられるポリマー粒子としては、ポリオレフィン、アクリル系樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリスチレン、シリコーン樹脂、スチレン/ジビニルベンゼン共重合体などの粒子が挙げられる。これらのポリマー粒子は架橋ポリマー粒子、非架橋ポリマー粒子のいずれを用いても良い。特に架橋ポリマー粒子を用いた場合、粒子と樹脂液が相溶せず、ポリマー粒子の形状が変化しにくいという利点がある。また、ポリマー粒子としては、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル系樹脂の粒子が特に好ましい。アクリル系樹脂はポリマー主鎖中に不飽和結合を含まないため耐候性に優れると共に、多くの架橋性モノマーを容易に任意の割合で共重合出来るので、ポリマー粒子の

高架橋化が可能である。

【0036】また、ポリマー粒子はポリマーを粉砕して粒子状にしたもの、重合させて粒子としたものいずれを用いても良い。また粒子の形状は球状であっても球状でなくとも良い。これらのポリマー粒子は、例えば、ミベロンXM-220（三井石油化学製）、ポリメタクリル酸メチル球状微粒子MB、同MBX、ポリスチレン粒子SBX（以上、積水化成工業製）、シリコン高機能性パウダートレフィル（東レダウコーニング製）、真球状機能性微粒子ポリマーアートパール（根上工業製）な

10 どの市販品として得ることができる。
【0037】ポリマー粒子の比重は、本発明の組成物からポリマー粒子を除いた樹脂組成物（以下、「樹脂液」ともいう）の比重と同じかまたは近いものが好ましい。すなわち、樹脂液との比重の差が0.3〜0.3であることが好ましい。樹脂液とポリマー粒子の比重が著しく異なると、特に高温で樹脂液の粘度が低下した際ポリマー粒子の沈降や浮上が短時間で起こり、ポリマー粒子を分散させた樹脂液の保存安定性が悪くなる場合がある。これらポリマー粒子の平均粒子径は5μm〜1mmであ

20 り、特に10μm〜500μmであることが好ましい。ポリマー粒子の平均粒子径が5μm未満では、得られる硬化物の表面滑り性が不十分であり、1mmを超えると、ポリマー粒子が本発明の組成物の樹脂液へ安定して分散しにくくなる場合がある。
【0038】ポリマー粒子は、本発明の組成物の粘度を適切な範囲として塗工性を維持しつつ、硬化物の表面の滑り性を付与する観点から、本発明の組成物中に0.1〜30重量%占めるように配合することが好ましく、より好ましくは0.5〜20重量%占めるように配合す

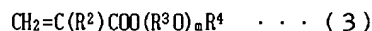
30 る。
【0039】その他の成分

本発明の組成物は、前記の成分以外に、必要に応じて本発明の組成物の特性を損なわない範囲で、反応性希釈剤、他のオリゴマー、非粒子状のポリマー、その他の添加剤などを含有することができる。反応性希釈剤としては、（メタ）アクリロイル基またはビニル基を有する、上記（a）成分のウレタン（メタ）アクリレート以外のモノマーが用いられる。このようなモノマーとしては、単官能性モノマーと多官能性モノマーとが挙げられる。

【0040】上記単官能性モノマーとしては、例えばイソボルニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの脂環式構造含有（メタ）アクリレート；

【0041】ベンジル（メタ）アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ト-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、

【0042】ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、ト-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、下記式（3）〜（5）



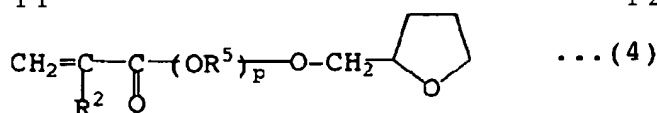
40 [式（3）中、R²は水素原子又はメチル基を示し、R³は炭素数2〜6、好ましくは2〜4のアルキレン基を示し、R⁴は水素原子又は炭素数1〜12、好ましくは1〜9のアルキル基を示し、mは0〜12、好ましくは1〜8の整数である]

【0043】

【化1】

11

12

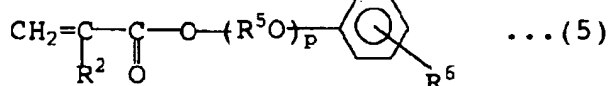


【0044】[式(4)中、R²は式(3)の場合と同意であり、R⁵は炭素数2~8、好ましくは2~5のアルキレン基を示し、pは1~8、好ましくは1~4の整*

*数である]

【0045】

【化2】



【0046】[式(5)中、R²、R⁵およびpは式(4)の場合と同意であり、R⁶は水素原子又は炭素数1~12、好ましくは1~9のアルキル基を示す]で示される化合物などの(メタ)アクリロイル基含有モノマー；N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、N-ビニルカルバゾールなどのビニル基含有モノマーを挙げることができる。

【0047】これら単官能性モノマーの市販品としては、例えばアロニックスM111、M113、M114、M117(以上、東亜合成化学製)；KAYARAD TC110S、R629、R644(以上、日本化薬製)；ビスコート3700(大阪有機化学製)などが挙げられる。これらのうちイソボルニル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドンなどが好ましい。

【0048】また、多官能性モノマーとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジオールのジ(メタ)アクリレート、水添ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリロイル基含有モノマー；トリエチレングリコールジビニルエーテルなどのビニル基含有モノマーが挙げられる。

【0049】これら多官能性モノマーの市販品として

※は、例えばユビマーUV、SA1002、SA2007(以上、三菱油化製)；ビスコート700(大阪有機化学製)；KAYARAD R-604、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330(以上、日本化薬製)；アロニックスM-210、M-215、M-315、M-325(以上、東亜合成化学製)などが挙げられる。これらのうち、特にトリシクロデカンジメタノールジアクリレートおよびビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジオールのジ(メタ)アクリレートが好ましい。

【0050】これらの反応性希釈剤は、単独でまたは二種以上を組み合わせることで用いることができ、通常、本発明の組成物中に80重量%以下、好ましくは20~70重量%占めるように配合することが好ましい。上記範囲の反応希釈剤の量割合であることにより、塗工性および硬化速度が適切に維持され、硬化物の靱性も適切でしかも硬化収縮率も低い結果となる。

【0051】他のオリゴマーとしては、例えばポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリアミド(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するシロキサン、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマーなどを挙げることができる。また、非粒子状のポリマーとしては、例えばグリシジル(メタ)アクリレートとその他のビニル基含有モノマーとの共重合体とアクリル酸を反応させて得られる反応性ポリマー、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、ポリエーテル、ポリエステル、ペンタジエン誘導体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブテン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂などが挙げられる。

【0052】また、本発明の組成物は、光ファイバーの伝送損失の原因となる水素ガスの発生を抑えるため、アミンを含有することができる。このようなアミンとしてはジアリルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチルアミン、ジエチルヘキシルアミンなどが挙げられる。さらに、上記成分以外に各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫

※50

外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、熱重合禁止剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、着色剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤、塗面改良剤などを必要に応じて配合することができる。

【0053】ここで、酸化防止剤としては、例えば Irganox 1010、1035、1076、1222（以上、チバガイギー製）、Antigen P、3C、FR、GA-80（住友化学製）などが挙げられる。紫外線吸収剤としては、例えば Tinuvin P、234、320、326、327、328、329、213（以上、チバガイギー製）、Seesorb 102、103、501、202、712、704（以上、シプロ化成製）などが挙げられる。光安定剤としては、例えば Tinuvin 292、144、622LD（以上、チバガイギー製）、サノール LS770（三共製）、Sumisorb TM-061（住友化学製）などが挙げられる。シランカップリング剤としては、例えば γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、市販品として、SH6062、6030（以上、トーレシリコン製）、KBE903、603、403（以上、信越化学製）などが挙げられる。本発明の組成物の粘度は、25℃で測定した値として、通常200～20000cpが好ましく、2000～15000cpが特に好ましい。

【0054】

【実施例】次に、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

攪拌機を備えた反応容器に、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート1127g、2,4-トリレンジイソシアネート1453g、ジブチル錫ジラウレート4.5g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール1.5gおよびフェノチアジン0.5gを仕込んだ。これを10℃まで氷水浴で冷却した後、ヒドロキシエチルアクリレート1266gを、温度を20℃以下に制御しながら添加した。添加後、さらに10～20℃で1時間攪拌した後、ポリオキシエチレンビスフェノール-Aエーテル704gおよび数平均分子量2000のポリテトラメチレングリコール 2250gを、温度を50℃以下に保ちながら添加した。次いで、50～60℃で5時間攪拌した後、反応を終了させた。このようにして、ウレタンアクリレート（83重量%）と反応性希釈剤であるトリシクロデカンジメタノールジアクリレート（17重量%）の混合物6806.5gを得た。これに、反応希釈剤トリシクロデカンジメタノールジアクリレート493g、イソボルニルアクリレート773g、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加ジ

オールのジアクリレート700g、N-ビニルピロリドン895g、光重合開始剤Irgacure 184（チバガイギー製）290gをさらに加え、45～55℃で3時間攪拌し、さらに20℃～30℃でポリマー粒子として架橋性ポリメタクリル酸メチル粒子であるアートパールG-400（平均粒子径15μm；根上工業製）500gを加え1時間攪拌することで、本発明の組成物10457.5gを得た。

【0055】実施例2

- 10 ポリマー粒子として、架橋性ポリメタクリル酸メチル粒子であるアートパールG-200（平均粒子径30μm；根上工業製）を用いる他は、実施例1と同様にして本発明の組成物を得た。

実施例3

ポリマー粒子として、ポリウレタン粒子であるアートパールC-400（平均粒子径15μm；根上工業製）を用いる他は実施例1と同様にして本発明の組成物を得た。

実施例4

- 20 ポリマー粒子として、ポリウレタン粒子であるアートパールC-200（平均粒子径30μm；根上工業製）を用いる他は実施例1と同様にして本発明の組成物を得た。

【0056】比較例

ポリマー粒子を全く配合しなかった以外は、実施例を繰返して組成物を得た。

【0057】試験例

- 下記の評価方法に従って、実施例1～2および比較例で得られた組成物の粘度を測定し、硬化物表面の滑り性および硬化物の強度の評価を行った。結果を表1に示す。
30 （粘度の測定）東京計器製B型粘度計を用いて、25℃で測定した。

（硬化物表面の滑り性の評価）

1. 試験片の作成

75μm厚のアプリーターバーを用いてガラス板上に組成物を塗布し、これに窒素雰囲気下100mJ/cm²の紫外線を照射することにより、膜厚50μmの硬化フィルムを得た。次いで、ガラス板上から硬化フィルムを剥離し、23℃、相対湿度50%雰囲気下で24時間放置したものを試験片として用いた。

2. せん断滑り試験

アルミ板に試験片を両面テープで張り付けたものを一対作り、フィルムの表面の部分が接触するように重ねクリップで固定した。クリップで固定する際、試験片の接触面にかかる圧力は0.241kg/mm²であった。この二枚のアルミ板を掴み具を用いて引っ張り（引っ張り速度50mm/min）、サンプルが滑りはじめるのに必要な応力を測定した。

（硬化物の強度の評価）

- 50 1. 試験片の作成

150 μ m厚のアプリケーターバーを用いてガラス板上に組成物を塗布し、これに空気雰囲気下1.0J/cm²の紫外線を照射することにより、膜厚120 μ mの硬化フィルムを得た。次いで、ガラス板上から硬化フィルムを剥離し、23℃、相対湿度50%雰囲気下で24時間放置したものを試験片として用いた。

2. 引張弾性率の測定

*

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
粘度 cps@25℃	6100	5400	6200	5200	5000
サンプルが滑る際要した応力 (kgf/mm ²)	1.01	0.59	1.38	0.63	4.83
引張弾性率 kg/cm ² @23℃	87	96	86	93	96

*試験片を6mm幅の短冊状に切り、JIS K7113に従って、23℃における引張弾性率を測定した。ただし、引張速度は1mm/minとし、2.5%歪みでの引張応力により、引張弾性率を算出した。

【0058】

【表1】

【0059】

【発明の効果】本発明の光ファイバー被覆用液状硬化性樹脂組成物は、硬化後の表面の滑り性が良好であるため、高密度ファイバーケーブルやエアブロンファイバーに用いられるテープ材、バンドリング材およびエアブロンファイバー用結束材料として特に有用なものである

【0060】以上詳述した本発明について、好ましい態様を含めて下記する。

1. (a) ウレタン(メタ)アクリレート、(b) 重合開始剤、および(c) 平均粒子径が5 μ m以上1mm以下であるポリマー粒子、を含有することを特徴とする光ファイバー被覆用液状硬化性樹脂組成物。

※

※2. (a) ウレタン(メタ)アクリレートが、ポリオール、ジイソシアネートおよび水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られたものである上記1に記載の組成物。

3. 反応性希釈剤が組成物中に20~70重量%占める上記1に記載の組成物。

4. 重合開始剤がラジカル重合開始剤および/または放射線開始剤である上記1に記載の組成物。

5. ポリマー粒子がアクリル系樹脂の粒子である上記1に記載の組成物。

6. 組成物の粘度が25℃で測定して2,000~15,000cpである上記1に記載の組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 平井 剛

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 宇加地 孝志

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内